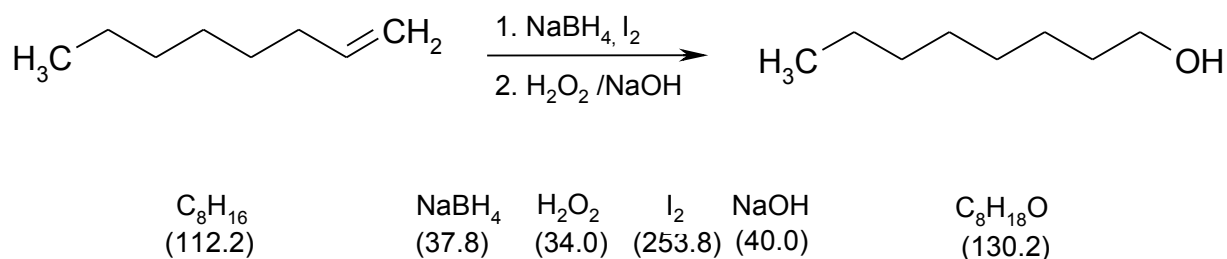


3001 Hidroboración/oxidación de 1-octeno a 1-octanol



Literatura

A.S. Bhanu Prasad, J.V. Bhaskar Kanth, M. Periasamy, *Tetrahedron* **1992**, 48, 4623

Clasificación

Tipos de reacción y clases de productos

adición a alquenos, hidroboración, oxidación
alcohol, alqueno

Métodos o técnicas de trabajo

trabajo en ausencia de humedad, agitación con barra de agitación magnética, adición gota a gota con embudo de adición, agitación, extracción, filtración, evaporación con rotavapor, destilación a presión reducida, uso de baño refrigerante, calefacción con baño de aceite

Instrucciones (escala 100 mmol)

Equipo

matraz de tres bocas de 500 mL, tubo para desecante, agitador magnético con calefacción, barra para agitación magnética, termómetro interno, embudo de adición con presión compensada, embudo de separación, rotavapor, aparato de destilación, bomba de vacío, baño de hielo, baño refrigerante de hielo/cloruro sódico

Productos

1-octeno (p eb 121 °C)	11,2 g (15,6 mL, 100 mmol)
borohidruro sódico (NaBH_4)	1,77 g (46,8 mmol)
tetrahidrofurano (anhidro) (p eb 66 °C)	260 mL
yodo	4,72 g (18,6 mmol)
peróxido de hidrógeno (30%) (p eb 107 °C)	20,4 mL (22,6 g, 200 mmol)
adisolución acuosa de hidróxido sódico (3 M)	200 mL
<i>tert</i> -butil metil eter (p eb 55 °C)	150 mL
cloruro sódico	unos 100 g
carbonato potásico, anhidro, para secar	

Reacción

La reacción se lleva a cabo en un matraz seco de tres bocas de 500 mL, equipado con un embudo de adición de 50 mL, termómetro interno, barra de agitación magnética y tubo para desecante. Se introducen en el matraz 1,77 g (46,8 mmol) de borohidruro sódico finamente pulverizado, se añaden 80 mL de tetrahidrofurano anhidro y se agita la mezcla hasta que se forme una fina suspensión. Se enfría la mezcla con un baño refrigerante de hielo/cloruro sódico a una temperatura entre -5 y 0 °C. A esta disolución enfriada se añade gota a gota con un embudo de adición una disolución de 4,72 g (18,6 mmol) de yodo disueltos en 50 mL de tetrahidrofurano anhidro. Se controla la velocidad de adición de forma que cada nueva gota de disolución de yodo se añada cuando el color del yodo de la gota anterior haya desaparecido (unos 30 minutos). A continuación se añade una disolución de 11,2 g (15,6 mL, 100 mmol) de 1-octeno disueltos en 50 mL de tetrahidrofurano anhidro, gota a gota con un embudo de adición en un intervalo de 10 minutos, manteniendo la temperatura por debajo de 30 °C durante toda la adición. La mezcla se agita durante otras 2 horas a unos 25 °C. Se enfría la mezcla con un baño de hielo a una temperatura entre 0 y 5 °C y se añaden 14 mL de agua cuidadosamente con agitación. Se añaden 80 mL más de tetrahidrofurano, y a continuación se añaden de golpe 200 mL de disolución de hidróxido sódico 3 M. Finalmente se añaden gota a gota con el embudo de adición 20,4 mL (22,6 g, 200 mmol) de peróxido de hidrógeno (30%) de forma que la temperatura se mantenga por debajo de 30 °C. A continuación se agita la mezcla por otros 20 minutos.

Elaboración

Se transfiere la mezcla de reacción a un embudo de separación y se satura la fase acuosa con cloruro sódico. Una vez separadas las fases, se extrae la fase acuosa tres veces con 50 mL de *tert*-butil metil eter cada una. Las fases orgánicas combinadas se lavan dos veces con 50 mL de disolución saturada de cloruro sódico cada una y se secan sobre una pequeña cantidad de carbonato potásico. Se filtra el agente desecante y se evapora el disolvente en el rotavapor a presión reducida. rendimiento de producto bruto: 13,3 g

El producto bruto se destila fraccionadamente a presión reducida.

Rendimiento : 11,6 g (89,1 mmol, 89%); p eb 88 °C (12 hPa); líquido incoloro

Comentarios

El diborano (B_2H_6) es muy tóxico. Aquí se genera *in-situ* y reacciona instantáneamente con el alqueno.

Subproductos: 2-octanol, 2-octanona, 2-etil-1-hexanol (ver analíticas)

Manejo de residuos**Eliminación de residuos**

Resíduo	Eliminación
fases acuosas del lavado	mezcla de disoluciones acuosas, conteniendo halógenos
mezcla de disolventes evaporados (tetrahidrofurano, <i>tert</i> -butil metil eter)	disolventes orgánicos, libres de halógenos

residuo de la destilación	disolventes orgánicos, conteniendo halógenos
carbonato potásico	residuos sólidos, libres de mercurio

Tiempo

4 a 5 horas

Pausa

Antes de la extracción

Grado de dificultad

Medio

Instrucciones (escala 10 mmol)**Equipo**

matraz de tres bocas de 50 mL, tubo para desecante, agitador magnético con calefacción, barra para agitación magnética, termómetro interno, embudo de adición con presión compensada, embudo de separación, rotavapor, aparato de destilación, bomba de vacío, baño de hielo, baño refrigerante de hielo/cloruro sódico, baño de aceite

Productos

1-octeno (p eb 121 °C)	1,12 g (1,56 mL, 10,0 mmol)
borohidruro sódico (NaBH ₄)	177 mg (46,8 mmol)
tetrahidrofurano (anhidro) (p eb 66 °C)	26 mL
yodo	472 mg (1,86 mmol)
peróxido de hidrógeno (30%) (p eb 107 °C)	2,1 mL (2,3 g, 20 mmol)
adisolución acuosa de hidróxido sódico (3 M)	20 mL
<i>tert</i> -butil metil eter (p eb 55 °C)	18 mL
cloruro sódico	unos 10 g
carbonato potásico, anhidro, para secar	

Reacción

La reacción se lleva a cabo en un matraz seco de tres bocas de 50 mL, equipado con un embudo de adición de 50 mL, termómetro interno, barra de agitación magnética y tubo para desecante. Se introducen en el matraz 177 mg (4,68 mmol) de borohidruro sódico finamente pulverizado, se añaden 8 mL de tetrahidrofurano anhidro y se agita la mezcla hasta que se forme una fina suspensión. Se enfría la mezcla con un baño refrigerante de hielo/cloruro sódico a una temperatura entre -5 y 0 °C. A esta disolución enfriada se añade gota a gota con un embudo de adición una disolución de 472 mg (1,86 mmol) de yodo disueltos en 5 mL de tetrahidrofurano anhidro. Se controla la velocidad de adición de forma que cada nueva gota de disolución de yodo se añada cuando el color del yodo de la gota anterior haya desaparecido. A continuación se añade una disolución de 1,12 g (1,56 mL, 10,0 mmol) de 1-octeno disueltos en 5 mL de tetrahidrofurano anhidro, gota a gota con un embudo de adición en un intervalo de 10 minutos, manteniendo la temperatura por debajo de 30 °C durante toda la adición. La

mezcla se agita durante otras 2 horas a unos 25 °C. Se enfría la mezcla con un baño de hielo a una temperatura entre 0 y 5 °C y se añaden 1,5 mL de agua cuidadosamente con agitación. Se añaden 8 mL más de tetrahidrofurano, y a continuación se añaden de golpe 20 mL de disolución de hidróxido sódico 3 M. Finalmente se añaden gota a gota con el embudo de adición 2,1 mL (2,3 g, 20 mmol) de peróxido de hidrógeno (30%) de forma que la temperatura se mantenga por debajo de 30 °C. A continuación se agita la mezcla por otros 20 minutos.

Elaboración

Se transfiere la mezcla de reacción a un embudo de separación y se satura la fase acuosa con cloruro sódico. Una vez separadas las fases, se extrae la fase acuosa tres veces con 6 mL de *tert*-butil metil eter cada una. Las fases orgánicas combinadas se lavan dos veces con 5 mL de disolución saturada de cloruro sódico cada una y se secan sobre una pequeña cantidad de carbonato potásico. Se filtra el agente desecante y se evapora el disolvente en el rotavapor a presión reducida. rendimiento de producto bruto: 1,40 g

El producto bruto se destila fraccionadamente a presión reducida.

Rendimiento : 1,21 g (9,29 mmol, 93%); p eb 88 °C (12 hPa); líquido incoloro

Comentarios

El diborano (B₂H₆) es muy tóxico. Aquí se genera *in-situ* y reacciona instantáneamente con el alqueno.

Subproductos: 2-octanol, 2-octanona, 2-etil-1-hexanol (ver analíticas)

Manejo de residuos

Eliminación de residuos

Resíduo	Eliminación
fases acuosas del lavado	mezcla de disoluciones acuosas, conteniendo halógenos
mezcla de disolventes evaporados (tetrahidrofurano, <i>tert</i> -butil metil eter)	disolventes orgánicos, libres de halógenos
resíduo de la destilación	disolventes orgánicos, conteniendo halógenos
carbonato potásico	resíduos sólidos, libres de mercurio

Tiempo

4 a 5 horas

Pausa

Antes de la extracción

Grado de dificultad

Medio

Analíticas

GC

Preparación de muestras:

Se disuelve una gota del producto en 1 mL de *tert*-butil metil eter, se inyecta 1 μ L de esta disolución.

Condiciones de GC:

columna: Macherey y Nagel, SE-54, 326-MN-30705-9, 25 m, ID 0,32 mm, DF 0,25 μ m

inyección: Inyector Gerstel KAS, 270 °C;

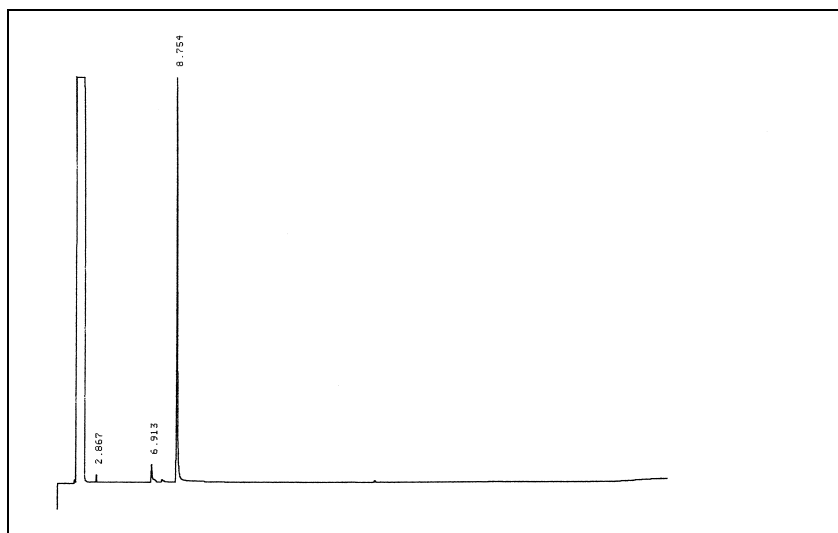
inyección partida 1:20, volumen inyectado 1 μ L
gas portador: nitrógeno, presión precolumna 62 kPa, velocidad de flujo 1,04 mL/min

horno: 80 °C (1 min), 5 °C/min, 250 °C (30 min)

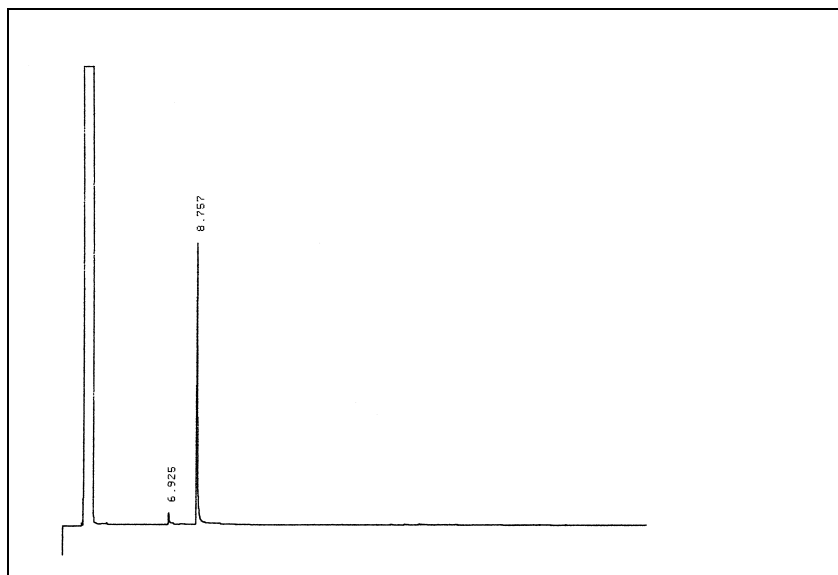
detector: FID, 275 °C

El porcentaje de concentración se calculó a partir del área de los picos.

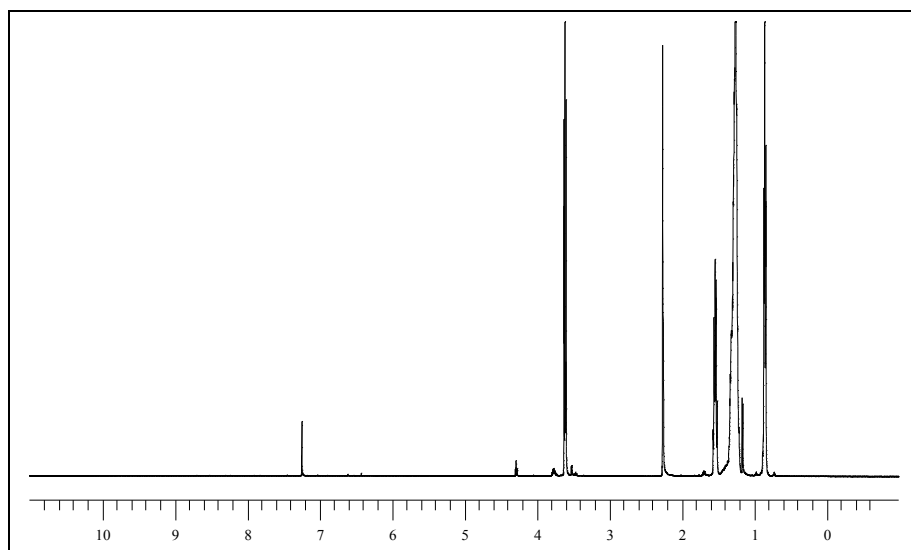
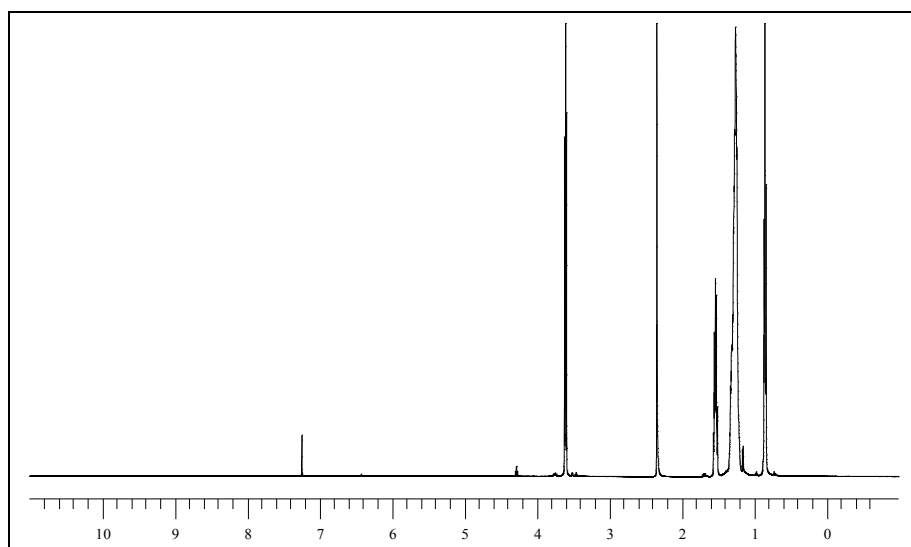
GC del producto bruto



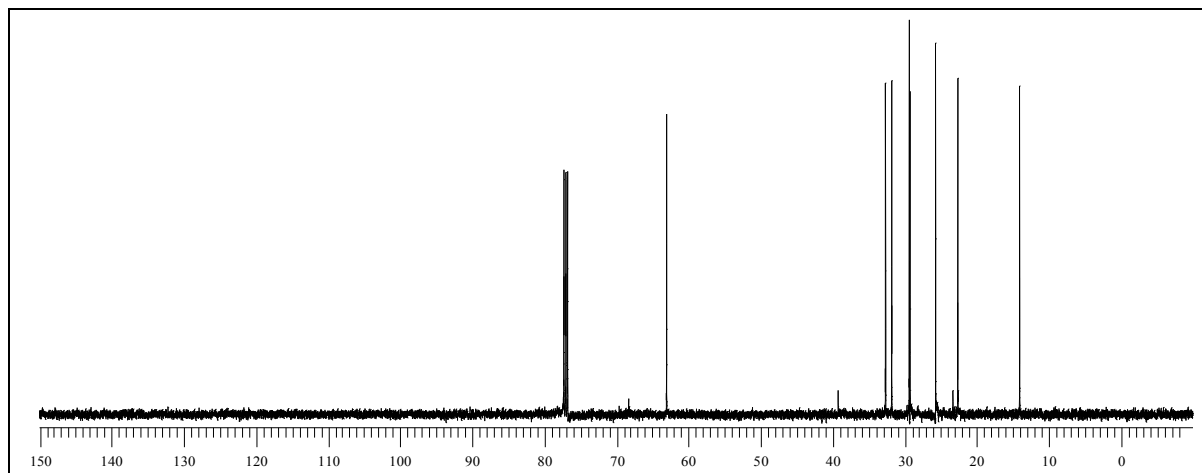
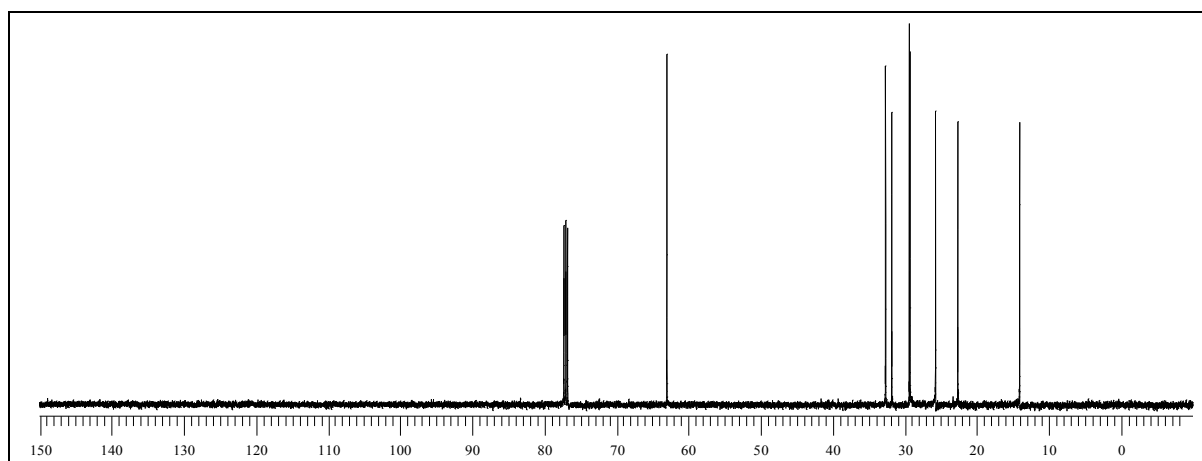
Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
8,7	producto (1-octanol)	95
6,9	subproductos (2-octanol y 2-octanona, identificados por GC/MS)	4
2,9	no identificado	1

GC del producto puro

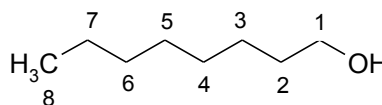
Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
8,87	producto (1-octanol)	96
6,9	subproductos (2-octanol y 2-octanona, identificados por GC/MS)	4

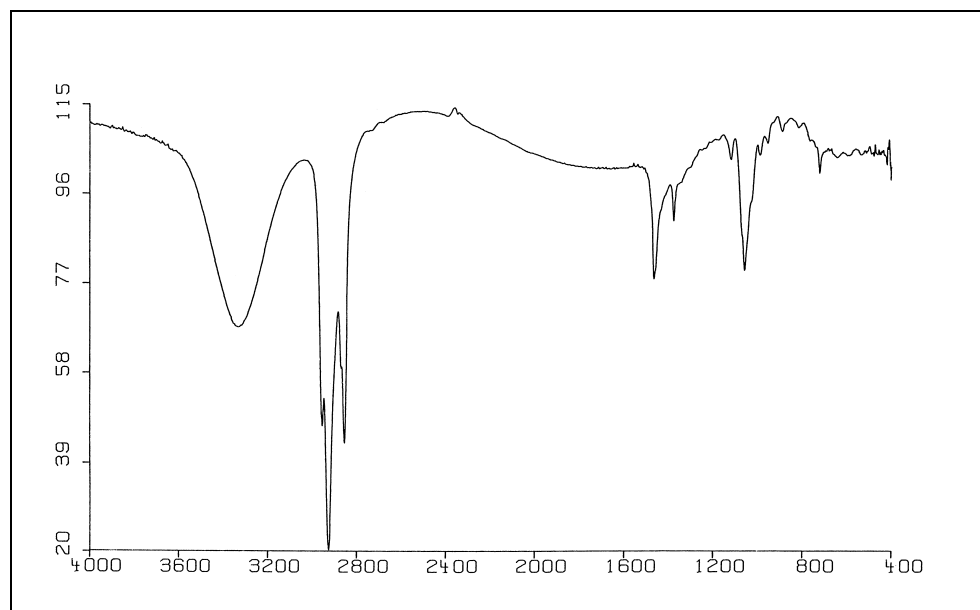
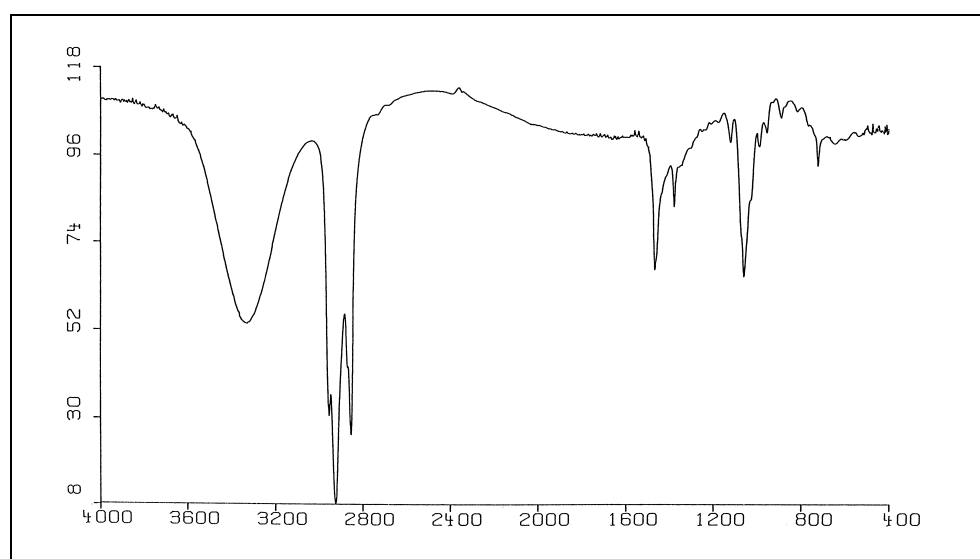
Espectro ^1H NMR del producto bruto (500 MHz, CDCl_3)**Espectro ^1H NMR del producto puro (500 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Multiplicidad	Número de H	Asignación
0,85	t, $^3J = 6,7$ Hz	3	CH_3
1,19 – 1,34	m	10	CH_2
1,49 – 1,57	m	2	CH_2
2,34	s ancho	1	OH
3,60	t, $^3J = 6,7$ Hz	2	$\text{CH}_2\text{-OH}$
7,26			disolvente

Espectro ^{13}C NMR del producto bruto (125 MHz, CDCl_3)**Espectro ^{13}C NMR del producto puro (125 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Asignación
14,0	C-8
22,6	C-7
25,7	C-6
29,2	C-5
29,4	C-4
31,8	C-3
32,6	C-2
63,0	C-1
76,5-77,5	disolvente



Espectro IR del producto bruto (film)**Espectro IR del producto puro (film)**

(cm ⁻¹)	Asignación
3332	tensión O-H
2927	tensión C-H, alkane
2856	tensión C-H, alkane
1379	deformación O-H
1058	tensión C-O